

УДК 735.29

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ БОРАТА ВИСМУТА

Казаченко Е.А.,

научный руководитель профессор, д.х.н. Денисов В.М.

*Сибирский федеральный университет*

Повышенный интерес к боратам висмута у исследователей и техников связан с сочетанием уникальных оптических свойств, а именно: достаточно высокие нелинейно-оптический коэффициенты, высокие пороги оптического пробоя и большая область прозрачности, которая простирается от жесткого ультрафиолета до ближнего ИК-диапазона. На данный момент существует уже достаточно большое количество работ, посвящённых получению и исследованию свойств боратов висмута, но процессы, протекающие при образовании этого соединения, ещё слабо изучены.

Данная работа посвящена определению термодинамических свойств стекол боратов висмута составов  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $x = 0,35; 0,375; 0,40; 0,484; 0,50$ ., а именно измерению температурных зависимостей теплоемкости стекол. Данные о температурных зависимостях теплоемкости важны для анализа свойств и особенностей их измерений с температурой, что необходимо для выяснения природы наблюдаемых в них структурных изменений. Измерение теплоемкости, как правило, выполняют для низких температур, тогда как измерение в областях высоких температур сопряжено с определенными трудностями.

Образцы стекол составов  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0,35; 0,375; 0,40; 0,484; 0,50$  были предоставлены исследователями кафедры металловедения и термической обработки металлов и подтверждены результатами рентгеноструктурного анализа.

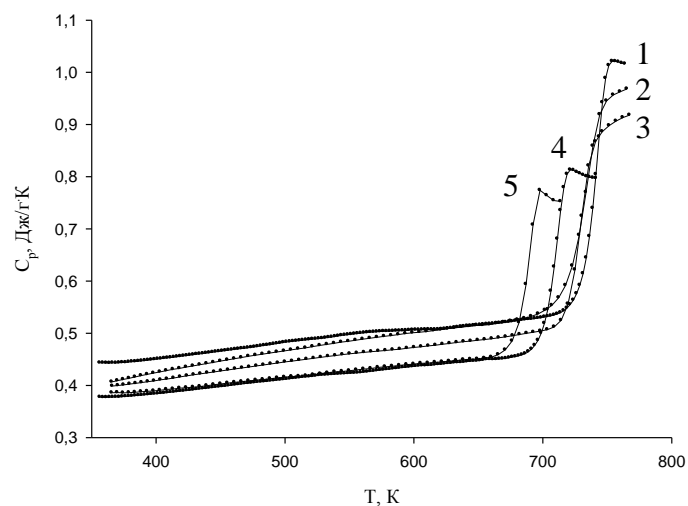
Измерение удельной теплоемкости проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449C Jupiter. Эксперименты проводили при скорости нагрева 5, 10, 15 и 20 К/мин в потоке аргона со скоростью подачи газа 25 мл/мин. В качестве вещества сравнения использовали сапфир  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На рисунке 1 представлены экспериментальные зависимости теплоемкости от температуры для стекол состава  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $x = 0,35; 0,375; 0,40; 0,484; 0,50$ . Видно, что на зависимостях  $C_p = f(T)$  при определенных температурах имеются резкие увеличения теплоемкости. Такое поведение теплоемкости при высоких температурах соответствует размягчению стекла.

В таблице 1 представлены температуры размягчения стекол боратов висмута и соответствующие им величины возрастания теплоемкости, значения стандартной теплоемкости и её коэффициенты, применимые в представленном температурном интервале.

Экспериментальные значения стандартной теплоемкости, представленные в таблице 1, заметно убывают с увеличением доли оксида висмута, это связано с уменьшением вклада низкочастотных релаксационных процессов при увеличении доли оксида висмута в соединении.

Учитывая, что теплоемкость является структурночувствительным параметром, поведение этой точки можно связать с изменением координационного числа бора в этой структуре.



1 –  $0,35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,65\text{B}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $0,375\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,625\text{B}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $0,40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,60\text{B}_2\text{O}_3$ ; 4 –  $0,50\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,50\text{B}_2\text{O}_3$ ; 5 –  $0,484\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,516\text{B}_2\text{O}_3$

Рисунок 1 – Экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры

Таблица 1 – Температуры размягчения стекол боратов висмута и соответствующие им величины возрастания теплоемкости

Стекла	$\Delta C_p$ , Дж/г·К	$T_{\text{разм.}}$ , К	$C_p$ , Дж/г·К			$C_p^0$ , Дж/г·К	Температур- ный интервал, К
			a	b, $10^{-3}$	-c		
$0,35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,65\text{B}_2\text{O}_3$	0,478	753	0,348	0,261	$0,591 \cdot 10^{-6}$	0,42	363 - 706
$0,375\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,625\text{B}_2\text{O}_3$	0,457	801	369	156	$115 \cdot 10^5$	0,327	328 - 675
$0,40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,60\text{B}_2\text{O}_3$	0,411	767	0,331	0,25	$0,03 \cdot 10^5$	0,37	366 - 703
$0,484\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,516\text{B}_2\text{O}_3$	0,320	697	0,287 6	0,3	$0,113 \cdot 10^{-6}$	0,377	393 - 605
$0,50\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,50\text{B}_2\text{O}_3$	0,354	721	76,07	67,77	$68,17 \cdot 10^{-6}$	0,36	366 - 686

Структура стеклообразного борного ангидрида выполнена из треугольников  $\text{BO}_3$ , соединенных вершинами. Основными элементами структуры стеклообразного борного ангидрида являются молекулярные группировки из шести треугольников бора (так называемые бороксольные кольца).

Влияние координационного числа бора на отношение m:n в системе  $n\text{Bi}_2\text{O}_3 - m\text{B}_2\text{O}_3$  изучено в работе Кузмичева Г.М. и Мельникова Т.И., эти результаты представлены на рисунке 2.

Так же, нельзя не отметить, что координационное число бора влияет и на другие соединения, исследуемые в данной работе просто в меньшей степени.

Таким образом, на рисунке 1 кривые, соответствующие соединениям  $0,35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,65\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $0,375\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,625\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $0,40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,60\text{B}_2\text{O}_3$ , расположены выше остальных и лежат отдельно, тем самым можно предположить, что данные

соединения имеют более близкое координационное число бора, чем остальные соединения  $0,50\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,50\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $0,484\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,516\text{B}_2\text{O}_3$ .

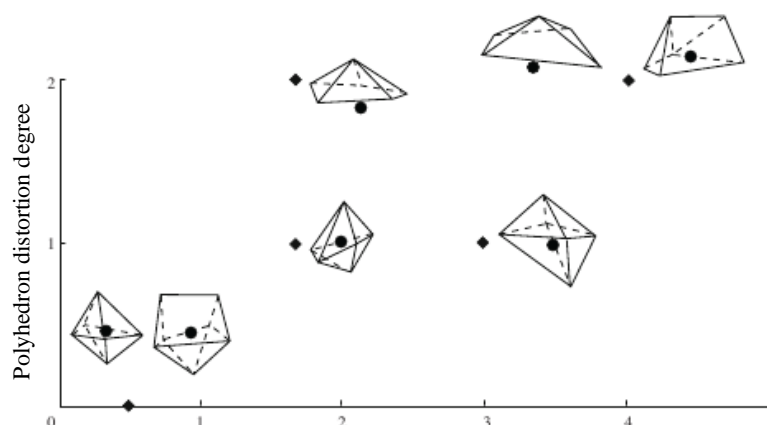


Рисунок 13 – Связь между степенью изменения координации висмута в многограннике и структурой боратных групп

Рассчитаны термодинамические функции для исследуемых стекол. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические функции, рассчитанные на основе экспериментальных данных для стекол системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

Стекла	$\Delta S^0$ , Дж/моль·К	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	Температурный интервал, К
$0,375\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,625\text{B}_2\text{O}_3$	279	137	54	328 - 675
$0,5\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,5\text{B}_2\text{O}_3$	69	35	15	366 - 686

Методом ДСК измерено значение теплоемкости стекол  $0,35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,65\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $0,375\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,625\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $0,40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,60\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $0,50\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,50\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $0,484\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,516\text{B}_2\text{O}_3$  определены коэффициенты в уравнении теплоемкостей и рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса для исследуемых стекол.